

Encapsulation of sodium percarbonate particles - with water-soluble polymer to improve storage stability

Patent Number : DE4109953

International patents classification : C01B-015/10 B01J-002/00 C11D-003/39

• **Abstract :**

DE4109953 A Encapsulation of Na percarbonate particles is effected by coating the particles with a soln. of a water-soluble polymer (I) and drying the coated particles, provided that the glass transition temp. of (I) is at least 10 deg.C above the coating and drying temp..

USE/ADVANTAGE - Na percarbonate is a bleaching agent used in detergent compsns.. Encapsulation improves the storage stability of the Na percarbonate, esp. in detergent compsns., without impairing its dissolution (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4109953 A 19921001 DW1992-41 C01B-015/10 13p * AP: 1991DE-4109953 19910326

WO9217400 A1 19921015 DW1992-44 C01B-015/10 Ger 37p AP: 1992WO-EP00576 19920317 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE EP-577642 A1 19940112 DW1994-02 C01B-015/10 Ger FD: Based on WO9217400 AP: 1992EP-0906745 19920317; 1992WO-EP00576 19920317 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GR IT LI LU NL

Priority n° : 1991DE-4109953 19910326

Covered countries : 17

Publications count : 3

Cited patents : DE2337338; EP-292314; FR2169273; FR2194642; US4759956

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BEAUJEAN H; GONZALEZ RAA; SCHAEFER N; ARTIGA GONZALEZ R; ARTIGA GONZALEZ RA

• **Accession codes :**

Accession N° : 1992-332903 [41]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-148033

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A11-B05D A12-W05

A12-W12A D11-B01B E31-E

Derwent Classes : A97 D25 E34

• **Update codes :**

Basic update code :1992-41

Equiv. update code :1992-44; 1994-02

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C01B 15/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17400 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00576 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1992 (17.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 953.2 26. März 1991 (26.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ARTIGA GONZALEZ, Rene, Andres [SV/DE]; Am Nettesfeld 30, D-4000 Düsseldorf (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). SCHÄFER, Norbert [DE/DE]; Gerresheimer Landstraße 99, D-4000 Düsseldorf 12 (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00576 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1992 (17.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 953.2 26. März 1991 (26.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ARTIGA GONZALEZ, Rene, Andres [SV/DE]; Am Nettesfeld 30, D-4000 Düsseldorf (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). SCHÄFER, Norbert [DE/DE]; Gerresheimer Landstraße 99, D-4000 Düsseldorf 12 (DE).	(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00576 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1992 (17.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 953.2 26. März 1991 (26.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ARTIGA GONZALEZ, Rene, Andres [SV/DE]; Am Nettesfeld 30, D-4000 Düsseldorf (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). SCHÄFER, Norbert [DE/DE]; Gerresheimer Landstraße 99, D-4000 Düsseldorf 12 (DE).	(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: LONG-SHELF-LIFE ENCAPSULATED PARTICULATE SODIUM PERCARBONATE AND PROCESS FOR PRODUCING IT (54) Bezeichnung: LAGERSTABIL VERKAPSELTES PARTIKULÄRES NATRIUMPERCARBONAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to fine-grained sodium percarbonate products containing the finely-divided sodium percarbonate granulate encapsulated in a protective coating. The feature of the invention is that the sodium percarbonate particles are contained within a single or preferably multiple-layer enclosed protective coating containing at least partially dried water-soluble polymer compounds of natural and/or synthetic origin with a glass transition temperature (T_g) at least 10°C above the working temperature on the application of the aqueous polymer solution. The total dry protective coating mass forms some 7 to 8 wt. % related to the sodium percarbonate core mass and with at least considerable exclusion of the formation of sodium percarbonate agglomerates is applied and dried. The invention also relates to the process for producing such an encapsulated finely-divided sodium percarbonate.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Der Gegenstand der Erfindung sind feinkörnige Natriumpercarbonat-Produkte, die das feinpartikuläre Natriumpercarbonatkorn in einer Schutzhülle verkapselt enthalten. Die Erfindung ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumpercarbonatpartikel mit einer 1-schaligen oder bevorzugt mehrschichtigen geschlossenen Schutzhülle umfaßt sind, die wenigstens anteilig aufgetrocknete wasserlösliche Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) enthalten, die wenigstens 10 °C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag der wäßrigen Polymerlösung liegt, wobei die insgesamt vorliegende trockene Schutzhüllenmasse wenigstens etwa 7 bis 8 Gew.-% - bezogen auf Natriumpercarbonat-Kernmasse - ausmacht und unter wenigstens weitgehendem Ausschluß einer Bildung von Natriumpercarbonat-Agglomeraten aufgebracht und getrocknet worden ist. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin das Verfahren zur Herstellung eines derart verkapselten feinteiligen Natriumpercarbonats.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Lagerstabil verkapseltes partikuläres Natriumpercarbonat und Verfahren zu seiner Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind neue Vorschläge zur verbesserten Stabilisierung von Natriumpercarbonat bei dessen Lagerung unter Normalbedingungen, insbesondere auch in Abmischung mit üblichen Komponenten aus Wasch- und/oder Reinigungsmitteln.

Die Verwendung von Natriumpercarbonat als Bleichmittel z.B. in Bleiche-Booster-Kombinationen oder in Textilwaschmitteln wird zunehmend interessanter, da sich Waschprozesse bei tieferen Temperaturen bis hinab zur Raumtemperatur immer mehr durchsetzen. Natriumpercarbonat besitzt gegenüber Natriumperborat-Tetrahydrat den Vorzug der besseren Löslichkeit bei 20°C und des höheren Aktivsauerstoffgehalts (th. 15,5 %), besitzt jedoch den schwerwiegenden Nachteil der geringen Lagerstabilität unter Klimabedingungen. So genügen schon geringe Feuchtigkeitsmengen, die aus der Umgebung aufgenommen werden, um die Zersetzung des Percarbonats in Gang zu bringen. Vor allem bei höheren Temperaturen schreitet die einmal begonnene Zersetzung rasch fort.

Eine Lösung dieses Problems durch hinreichende Stabilisierung des Natriumpercarbonats würde dessen Einsatz beispielsweise in Universalwaschmitteln, in Reiniger-Tabletten oder in Bleichkraftverstärkern ermöglichen.

Die hier zugrundeliegende Problematik ist seit langem bekannt und es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen die Lagerstabilität des Natriumpercarbonats zu erhöhen. Die Lösungsvorschläge des Standes der Technik lassen sich einer Reihe unterschiedlicher Prinzipien zuordnen. So ist versucht worden durch Zugabe verschiedener Hilfsstoffe unmittelbar oder mittelbar auf die Lagerstabilität Einfluß zu nehmen. In den Bereich der

zuletzt genannten Vorschläge fällt der Einsatz von Komplexbildnern zur Komplexierung von insbesondere metallischen Verunreinigungen, die im Verlaufe des Herstellungsprozesses in das Natriumpercarbonat eingetragen werden (DE 22 34 135).

Ein umfangreicher druckschriftlicher Stand der Technik beschäftigt sich mit Vorschlägen die Percarbonat-Partikel durch Umhüllung mit einer Schutzschicht vor Zersetzungseinflüssen zu bewahren. So ist beispielsweise vorgeschlagen worden Paraffine, natürliches oder synthetisches Harz (FR 893 115) oder Polyethylenglykol (US 4 120 812) als Hüllmaterial zu verwenden. Vorgeschlagen wurde auch Copolymerisate von Vinyl- bzw. Vinylidenchlorid als Hüllmaterial einzusetzen (DE 24 02 392/393).

Aber auch die Umhüllung des Natriumpercarbonats mit anorganischen Hüllschichten ist intensiv untersucht und in zahlreichen Vorschlägen beschrieben worden. Bekannt ist beispielsweise die Umhüllung mit einer Natriumsilikatlösung (FR 174 891) oder mit einer Mischung von Silikat und Fluoridsilikat (DE 25 11 143) bzw. der Einsatz eines wäßrigen Sols von Silikaten (BE 820 741).

Die Überprüfung der bekannten Vorschläge zeigt, daß eine ausreichende Stabilität des Natriumpercarbonats nur dann gegeben ist, wenn die Lagerung in trockener Luft bei 20°C erfolgt. Ist jedoch - aus welchen Gründen auch immer - soviel Feuchtigkeit anwesend, daß die Zersetzung des Percarbonats intiiert werden kann, steigt die Lagertemperatur der Percarbonatmasse durch die Zersetzungswärme an, hierdurch wird der weitere Abbau des Aktivsauerstoffgehalts beschleunigt. Erschwerend kommt dazu, daß jetzt auch das aus der Wasserstoffperoxidzerersetzung anfallende Wasser unmittelbar im Percarbonatteilchen wirksam werden kann.

So ist beispielsweise beschrieben (DE 25 11 143), daß Aktivitätsverluste von 40 % oder mehr schon innerhalb 15 Tage auftreten, wenn der Stabilitätstest bei 40°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt wird.

Ein Vorschlag des Standes der Technik (EP 292 314) beschreibt den Versuch, Chlorbleiche in der Wirbelschicht mit Polymeren zu verkapseln, die eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 80°C besitzen. Diese verkapselten Bleichmaterialien werden mittels (Meth)acryl-Copolymeren hergestellt. Es liegen bei Lagertemperaturen um 40°C leicht klebrige Produkte vor.

Andere Vorschläge zur Ausbildung von Hüllschichten in der Wirbelschicht durch Bedüsen von Percarbonat enthaltenden Feststoffteilchen sind im nachfolgenden stichwortartig zusammengefaßt: Magnesiumsulfat und Natriumhexaphosphat (BE 857 017), Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphate (EP 24 201), Phosphonsäuren (EP 295 384), Natriummetaborat und -Silikat (DE 28 10 379, Drehtrommel), Wasserglas und Natriumpolyphosphat (DE 27 12 138, Drehtrommel), Natriumsulfat, Natriumcarbonat und -silikat (DE 26 22 610), oder Natriumbicarbonat (DE 24 17 572), Borax und Magnesiumsulfat (DE 33 21 082, Mischer), Borsäure (DE 28 00 916), aber auch zum Teil organische Komponenten wie Fettderivate, Paraffine und Wachse (EP 30 759, Schmelztemperatur der Verbindungen zwischen 25 und 90°C), Diethylphthalat (GB 151 299), Polyethylenglykole und Fettsäureester davon mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1.700 (DE 23 37 338), Kombinationen mit Magnesiumoxid (US 4 131 879 sowie US 4 120 812 und 4 131 562), Vinylchlorid-Ethylencopolymeremulsionen (DE 24 02 393) oder Vinylchlorid-Ethylen-Methacrylatcopolymeremulsionen (DE 24 02 392).

Es hat ebenfalls nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zur Kristallisation von Natriumpercarbonat unter Zusatz von Stabilisatoren wie Phosphat, Silikat und EDTA (DE 31 25 638) zu entwickeln. Dabei setzt man auf ein speziell auskristallisiertes Material mit einer besonderen Stabilität. Das Besprühen mit einer Boratlösung bei vorgegebenen bestimmten Korngrößen ist ebenfalls beschrieben worden (JP 59 204 697).

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, einen Weg zum Schutz des Natriumpercarbonats aufzuzeigen und damit ein stabiles Percarbonatprodukt zu beschreiben, das auch in feuchter und warmer Umgebung sowie gegebenen-

falls auch in Anwesenheit von waschaktiven Substanzen und Bleichaktivatoren auch nach einigen Wochen Lagerzeit nur einen geringen Verlust an Aktivsauerstoffgehalt besitzt, der insbesondere kleiner etwa 5 % sein kann, wobei jedoch gleichzeitig die gute Lösegeschwindigkeit des Natriumpercarbonats auch nach der Stabilisierung im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns erhalten bleibt.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe liegt einerseits in der Auswahl bestimmter wasserlöslicher Polymermaterialien der schalenförmigen Umhüllung der Natriumpercarbonat-Partikel, andererseits aber auch in einer bestimmten Ausbildung dieser Hülle als mehrschichtiges bzw. mehrlagiges Hüllmaterial. Die einzelnen Lagen einer solchen Mehrschichthülle können dabei aus jeweils gleichen oder unterschiedlichen Materialien bestehen, wobei wenigstens eine dieser Lagen unter Einsatz der erfindungsgemäß ausgewählten wasserlöslichen Polymerverbindungen ausgebildet worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein mit einer wenigstens anteilig organische Polymerverbindungen enthaltenden Schutzhülle verkapseltes feinputikuläres Natriumpercarbonat mit erhöhter Lagerbeständigkeit gegenüber Peroxidverlust auch in Gegenwart üblicher Mischungskomponenten fester Wasch- und/oder Reinigungsmittel.

Die Erfindung ist in dieser Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumpercarbonat-Partikel mit einer 1-schaligen oder bevorzugt einer mehrschichtigen geschlossenen Schutzhülle umfaßt sind, die wenigstens anteilig aufgetrocknete wasserlösliche Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit einer Glasübergangstemperatur - im nachfolgenden mit "T_g" bezeichnet - enthalten, die wenigstens etwa 10°C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag der wäßrigen Polymerlösung liegt. Dabei macht die insgesamt vorliegende trockene Schutzhüllenmasse wenigstens etwa 7 bis 8 Gew.-% - bezogen auf die Natriumpercarbonat-Kernmasse - aus. Der Auftrag der Schutzhülle und ihre Auftrocknung auf dem feinputikulären Natriumpercarbonat ist dabei in einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung unter wenigstens weit-

gehendem Ausschluß einer Bildung größerer Natriumpercarbonatagglomerate durchgeführt worden.

Eine erste Besonderheit für die erfindungsgemäße Lehre liegt in der Auswahl der wasserlöslichen Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs für die Ausbildung wenigstens einer Schicht der Schutzhülle um das Natriumpercarbonat-Korn. Die hier angesprochene Besonderheit liegt in der Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäß definierten Polymerverbindungen. Diese Glasübergangstemperatur (T_g) muß mindestens 10°C über der Betriebstemperatur beim Auftrag der wäßrigen Polymerlösungen auf das zu umhüllende Feststoffmaterial liegen, wobei in diesem Arbeitsschritt üblicherweise in einer Wirbelschicht gearbeitet wird. Die Betriebstemperatur der Wirbelschicht wird dabei so gewählt, daß einerseits das als Lösungsmittel eingesetzte Wasser möglichst schnell verdampft werden kann, andererseits aber auch noch keine unerwünschten thermischen Zersetzungsprozesse am Percarbonat durch thermischen Einfluß in Gegenwart des Wassers ausgelöst werden. Durch die erfindungsgemäße Auswahl der Polymerverbindungen in der hier besprochenen Art kann sichergestellt werden, daß im Rahmen der Umhüllung keine nennenswerte Agglomeration der feinteiligen Feststoffmasse stattfindet, so daß erfindungsgemäß gezielt auf den Verteilungsgrad der Teilchengröße des stabilisierten Natriumpercarbonats Einfluß genommen werden kann.

Ein weiterer wichtiger Kern der erfindungsgemäßen Lehre liegt in der Erkenntnis, daß es - insbesondere im Vergleich mit zahlreichen Vorschlägen des Standes der Technik - doch einer beachtlichen Mindeststärke der aufgetrockneten Schutzhülle bedarf, um zum angestrebten Ausmaß der Stabilisierung des umhüllten Percarbonats zu kommen. Erfindungsgemäß ist dementsprechend vorgesehen, daß die insgesamt vorliegende trockene Schutzhüllenmasse wenigstens etwa 7 bis 8 Gew.-% - bezogen auf Natriumpercarbonat-Kernmasse - ausmacht. Bevorzugt werden Schutzhüllen, deren Masse wenigstens etwa 10 Gew.-% und dabei üblicherweise bis maximal etwa 20 Gew.-% im Trockenzustand und wiederum be-

zogen auf die Natriumpercarbonat-Kernmasse ausmacht. Ein besonders wichtiger Bereich für die Masse der Schutzhülle liegt im Zahlenbereich von etwa 10 bis 15 Gew.-% - Gew.-% wie vorher definiert.

Die erfindungsgemäß aufgebraute und auf dem Natriumpercarbonat aufgetrocknete Schutzhülle kann 1-lagig bzw. 1-schalig sein, in der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist sie allerdings mehrschichtig ausgebildet. Besondere Bedeutung können dabei Schutzhüllen haben, die aus 2 bis 5 und insbesondere aus 2 oder 3 individuell aufgetragenen und vor dem Auftrag der nächsten Schutzschicht praktisch ausgetrockneten Schichtlagen bestehen.

Dieser Vorschlag der Erfindung, die Schutzhülle mehrlagig auszugestalten führt zu einer hohen Variationsbreite in der jeweils gewählten speziellen Ausgestaltung der Hüllschichten, so daß damit eine in der bisher bekannten Literatur nicht beschriebene Möglichkeit zur individuellen Anpassung der Funktionsfähigkeit der Schutzhülle an die im jeweiligen Einzelfall gegebenen Anforderungen möglich wird. Im einzelnen gilt hier das folgende:

Wie bereits angegeben wird es in der Regel bevorzugt sein, bei der Ausbildung der jeweiligen Teilschichten den vorbestimmten Massenantrag auf die Oberfläche des Percarbonat-Gutes vorzunehmen und dabei eingesetzte Hilfslösungsmittel, insbesondere Wasser, praktisch vollständig abzutreiben, bevor die nächste Schichtlage der Schutzhülle aufgetragen und ausgebildet wird. Es leuchtet sofort ein, daß damit insbesondere eine mögliche Schadensursache gemindert oder vollständig ausgeschaltet werden kann. Hierbei handelt es sich um den unerwünschten Einschluß von Wasser aus den in Form wäßriger Lösungen aufgetragenen Schutzüberzügen, die in der Anfangsphase des Beschichtungsverfahrens leicht vom Percarbonat-Korn aufgenommen und dann dort durch Auftrocknung der Hüllschicht versiegelt werden. Wird im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns eine erste vergleichsweise dünne Hüllschicht auch unter Benutzung von Wasser als Hilfsflüssigkeit auf das zu versiegelnde kornförmige Gut aufgebracht, dann werden von vornherein nur sehr beschränkte Wassermengen zum möglichen Kontakt mit dem Percarbonat in das Wirbelschicht-

bett eingetragen, zum anderen findet eine so rasche Verdampfung dieser geringen Wassermengen und ihr Austrag aus der Wirbelschicht statt, daß die unerwünschte Inklusion bedenklicher Wassermengen in das primär umhüllte Korn ausgeschlossen ist.

Das derart mit einer sehr dünnen, bevorzugt dichten kohärenten Schicht umschlossene Percarbonat-Korn ist für die Beanspruchungen der Praxis natürlich noch unzureichend geschützt. Diesen Beanspruchungen wird es hier aber auch nicht ausgesetzt, in der nachfolgenden Verfahrensstufe wird ein zweiter Anteil des insgesamt vorgesehenen Hüllmaterials aufgetragen und dort zur Trockenschicht ausgeformt. Auch hier kann jetzt wieder unbedenklich Wasser - gewünschtenfalls auch in größeren Mengen - eingesetzt werden. Die Sperrfunktion der primär ausgebildeten dünnen Hüllschicht ist hinreichend, einen Wasserdurchtritt in das Korninnere zu verhindern und statt dessen das Abtreiben des Wassers über die Dampfphase sicherzustellen.

Die hier angestellten Überlegungen machen ein weiteres bevorzugtes Element der Erfindung verständlich: Es kann zweckmäßig sein, daß die einzelnen Schichten der mehrlagigen Schutzhülle mit unterschiedlichen Mengen der jeweiligen Hüllmassen ausgebildet sind. Dabei ist es bevorzugt, wenigstens die innerste Lage der Schale als vergleichsweise materialarme Schicht auszubilden, die also weniger als 50 Gew.-% und gewünschtenfalls nicht mehr als etwa 15 bis 25 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Hüllmasse ausmacht. Die hier angegebene Arbeitsweise ermöglicht die Ausbildung der ersten Schutzhülle - die ihrerseits als intermediärer Schutzbelag gegenüber dem Auftrag weiteren Hüllmaterials dient - unter optimaler Reduzierung des Wasseranteils, der in den unmittelbaren Kontakt mit dem Natriumpercarbonat treten kann.

Die einzelnen Schichten der Hülle können dabei aus gleichem und/oder auch aus unterschiedlichem Material bestehen, wobei es insbesondere auch möglich ist, daß wenigstens eine Lage eines solchen mehrlagigen Schalenaufbaus unter Einsatz an sich bekannter anorganischer Hüll-

materialien für Natriumcarbonat durchgeführt wird. Für die Erfüllung der erfindungsgemäßen Lehre reicht es, daß wenigstens eine Lage einer solchen mehrschichtigen Schutzhülle die wasserlöslichen Polymerverbindungen der erfindungsgemäß angegebenen Definition aufweisen. Es kann dabei bevorzugt sein, daß wenigstens die äußere Schicht einer mehrlagigen Schutzhülle durch Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs ausgebildet wird, die eine Tg von wenigstens etwa 10°C oberhalb der Betriebstemperatur der Wirbelschicht beim Auftrag der Schutzhülle besitzen. In der zuvor angegebenen Weise gelingt damit besonders sicher die Verhinderung einer Agglomeration des feinteiligen Gutes als unerwünschter Sekundäreffekt bei der Ausbildung der Schutzhülle.

Die Auswahl des Hüllmaterials in den anderen Schichten kann in dem breiten Spektrum der Vorschläge des Standes der Technik zu anorganischen und/oder organischen Hüllstoffen erfolgen. Auf den umfangreichen druckschriftlichen einschlägigen Stand der Technik, der eingangs referiert worden ist, wird insoweit ausdrücklich verwiesen. Als besonders geeignete anorganische Hüllmaterialien, die beispielsweise auch gerade als erste vergleichsweise dünne Hüllschicht im unmittelbaren Kontakt mit dem Natriumpercarbonat-Korn verwendet werden können, sind aufgetrocknete Wasserglas-Schichten zu nennen. Die Lehre der Erfindung ist aber hierauf nicht eingeschränkt.

Wasserlösliche Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs im Sinne der erfindungsgemäßen Definition als Hüllmaterial leiten sich insbesondere von Naturstoffen wie Stärke bzw. partiell abgebauter Stärke, von Zellulose-Derivaten wie Methylzellulose und/oder Carboxymethylzellulose bzw. deren Salzen oder auch von der Gelatine ab. Beispiele für geeignete synthetische Polymere sind etwa Polyvinylalkohol, Polycarboxylate wie Poly(meth)acrylsäuren bzw. deren Salze und entsprechende Copolymere mit insbesondere Maleinsäure und/oder Vinylestern. Weitere Beispiele für wasserlösliche Polymerverbindungen sind Polyalkylenglykole und/oder Polyalkylenglykolverbindungen wie sie im Stand der Technik auch schon im Zusammenhang mit der Ausbildung von

Schutzschichten erwähnt worden sind. Bevorzugte Polymermaterialien für den erfindungsgemäßen Einsatz sind wasserlösliche Verbindungen, die in wäßriger Lösung pH-Werte im Neutralbereich oder im nur schwach alkalischen Bereich ausbilden, wobei hier besonders bevorzugte Komponenten pH-Werte im Bereich von etwa 7 bis 9 in wäßriger Lösung zeigen.

Bedeutungsvoll kann das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß definierten wasserlöslichen Polymerverbindungen unter Berücksichtigung der nachfolgenden Überlegungen sein: Eine untere Grenze für das mittlere Molekulargewicht der Polymerverbindungen liegt in der Regel bei etwa 1.000. Unterhalb dieser Grenze ist es schwierig ausreichend stabile Schutzschichten zu erhalten. Das mittlere Molekulargewicht ist aber auch nach oben aus praktischen Gründen begrenzt, ein geeigneter Wert liegt hier etwa im Bereich von 250.000. Polymerverbindungen mit höheren Molekulargewichten lassen sich mit Wasser schwer zu brauchbaren Lösungen aufarbeiten, die den Arbeitsbedingungen für die Beschichtung des kornförmigen Gutes in der Wirbelschicht entsprechen. Die Viskosität der eingesetzten Lösungen des Polymermaterials kann für den störungsfreien Betrieb in der Beschichtungsstufe wichtig sein, so ist als Obergrenze für die Viskosität brauchbarer Lösungen in der Regel ein Wert von etwa 50.000 mPas (bei 25°C) anzusehen. Besonders geeignete wäßrige Polymerlösungen für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren, das nachfolgend noch geschildert wird, besitzen Viskositäten im Bereich von etwa 1.000 bis 10.000 mPas/25°C.

Die erfindungsgemäß als Hüllmaterialien eingesetzten Polymeren bzw. Copolymeren sollen für den späteren Anwendungszweck - beispielsweise also für den Wasch- bzw. Reinigungsvorgang - keine Belastung darstellen, sie sollen sich bevorzugt in diesem Einsatzzweck also inert verhalten. In der Regel sollen die Materialien ihrerseits auch keine chemischen Reaktion mit dem Natriumpercarbonat eingehen und gegenüber Wasserstoffperoxid oxidationsstabil sein.

Das Quellvermögen gegenüber flüssigen Riechstoffkombinationen, gegenüber dem Kristallwasser üblicher Mischungskomponenten aus Wasch- und/-

oder Reinigungsmitteln bzw. in deren Zusammenhang eingesetzten Hilfsmitteln sowie gegenüber der Umgebungsfeuchtigkeit wird in bevorzugten Ausführungsformen so niedrig wie möglich gehalten. Die Polymere sollen andererseits aber so hinreichend wasserlöslich sein, daß die aufgetrockneten Schutzhüllen um die Natriumpercarbonatteilchen in der Waschflotte innerhalb weniger Minuten soweit aufgelöst werden, daß das Percarbonat für den Bleichprozeß zur Verfügung steht.

Das erfindungsgemäße umhüllte Natriumpercarbonat-Material liegt in der bevorzugten Ausführungsform als praktisch nicht agglomeriertes rieselfähiges Gut mit Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,1 bis 2 mm Durchmesser vor. In einer wichtigen Ausführungsform können zusammen mit dem Natriumpercarbonat und/oder im Hüllmaterial bekannte Stabilisatoren zur Abwehr von Fremdeinflüssen auf das Natriumpercarbonat mitverwendet werden. Ein typisches Beispiel für diese Ausführungsform ist die Mitverwendung von Komplexbildnern zum Abfangen von Metallionen, insbesondere Eisen- und Kupferionen, die ihrerseits autokatalytisch zu einer raschen Zersetzung des Percarbonats führen könnten.

Die Erfindung umfaßt in einer weiteren Ausführungsform das Verfahren zur Stabilisierung und Erhöhung der Lagerbeständigkeit von kornförmigem Natriumpercarbonat auch in seinen Abmischungen mit üblichen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen durch Einschluß des Natriumpercarbonatkornes in eine aufgetrocknete Hülle, die wenigstens anteilsweise durch wasserlösliche organische Polymerverbindungen gebildet ist. Das Verfahren der Erfindung ist hier dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Schutzhülle organische Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden, deren Glasumwandlungstemperatur (T_g) wenigstens 10°C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag und Trocknen der wäßrigen Polymerlösung auf das kornförmige Natriumpercarbonat-Gut liegt. Zur chemischen Natur und speziellen Beschaffenheit insbesondere des mittleren Molekulargewichts und des Alkalitätsgrades solcher Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs gelten die zuvor gemachten Angaben.

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht den Auftrag einer mehrschichtigen Schutzhülle auf das zu versiegelnde Gut im erfindungsgemäßen Verfahren vor. Die in diesem Zusammenhang zuvor gemachten Angaben zur großen Variationsbreite in der Auswahl der schichtbildenden Hüllmaterialien sowie der konkreten Ausbildung der jeweils betroffenen Partialschicht der mehrlagigen Schutzhülle gelten sinngemäß. So kann auch hier insbesondere eine vergleichsweise materialarme innerste Schicht als erster Auftrag vorgesehen sein, der einen Materialanteil von etwa 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere von etwa 1,5 bis 3 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Natriumpercarbonat-Kernmaterials - beansprucht.

Zu den konkreten Maßnahmen des Beschichtungsverfahrens gelten die folgenden allgemeinen Angaben: Die Umhüllung erfolgt zweckmäßig durch Verdüsen von wäßrigen Lösungen der Hüllmaterialien auf das in einer Wirbelschicht gehaltene Natriumpercarbonat. Es können zu diesem Zweck beliebige Vorrichtungen des einschlägigen Marktes eingesetzt werden, die beispielsweise im wesentlichen aus einem zylinderförmigen Teil bestehen, das von der Unterseite her über eine Gasverteilerplatte mit einem temperierten Luftstrom durchströmt wird. Mit Hilfe beispielsweise einer pneumatischen Sprüheinrichtung wird die wäßrige Lösung der Beschichtungsstoffe in den Luftstrom und den aufgewirbelten Feststoff eingespritzt.

Die Arbeitstemperatur des Natriumpercarbonats im Beschichtungsverfahren wird üblicherweise bei Temperaturen von höchstens etwa 50°C gehalten, wobei sich der Temperaturbereich von etwa 35 bis 45°C als besonders geeignet erwiesen hat. In an sich bekannter Weise wird die Zulufttemperatur geringfügig höher gewählt, sie kann beispielsweise im Bereich von etwa 60 bis 90°C und insbesondere im Bereich von etwa 65 bis 80°C liegen. Die Temperatur der feuchtigkeitsbeladenen Abluft wird dann im Bereich unterhalb 50°C beispielsweise im Bereich von etwa 38 bis 50°C liegen. Die Dauer einer Beschichtungsstufe beträgt insbesondere im mehrschichtigen Antrag in der Regel etwa höchstens 10 Minuten, insgesamt kann bei absatzweisem Arbeiten die Ausbildung auch eines mehrschichtigen Überzuges im Bereich von höchstens etwa 40 bis 45 Minuten erfolgen.

Nähere Einzelheiten zum erfindungsgemäßen Verfahren gehen aus den Angaben der nachfolgenden Beispiele hervor.

B e i s p i e l e

Als zu umhüllendes Feststoffmaterial wird Natriumpercarbonat mit einer Korngröße von 0,1 bis 2,0 mm und einem Aktivsauerstoffgehalt (AO) von 13,6 % eingesetzt.

Die Umhüllung erfolgt durch Verdüsen von wäßrigen Lösungen der Polymerverbindungen bzw. wäßriger Lösungen anderer Hüllmaterialien im Mehrschichtverfahren auf das in einer Wirbelschicht gehaltene Natriumpercarbonat. Die Versuche wurden in entsprechenden Vorrichtungen der Firmen Glatt und Aeromatic durchgeführt. Sie bestehen im wesentlichen aus einem zylinderförmigen Oberteil, an dessen Unterseite über eine Gasverteilerplatte Luft eingeführt wird. Die wäßrige Lösung des Hüllmittels wird in den Luftstrom und den aufgewirbelten Feststoff eingedüst und darin fein verteilt.

Dabei werden die nachfolgenden typischen Arbeitsbedingungen eingesetzt:

Konzentration des jeweiligen Hüllmaterials in der eingesetzten wäßrigen Phase:	5 bis 40 Gew.-%
Düsendurchmesser/Aeromatic:	0,8 mm
Düsendurchmesser/Glatt:	0,8 mm
Sprühzeit:	12 bis 350 min
Sprührate:	7 bis 15 g/min
Temperatur-Zuluft:	65 bis 80°C
Temperatur-Produkt:	35 bis 45°C
Temperatur-Abluft:	38 bis 50°C
Sprühdruck:	2,0 bis 2,5 bar

Beispiel 1

In einer ersten Versuchsserie werden jeweils 1.000 g feinkörniges Natriumpercarbonat (Korngröße 0,1 bis 2,0 mm, Aktivsauerstoff (AO) 13,6 %) mit einer Reihe von Polymerverbindungen im Sinne der erfindungsgemäßen Definition überzogen. Dabei werden die folgenden Produkte eingesetzt:

Polycarboxylate:	Salze der Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. der Homopolymeren von Acrylsäure (Handelsprodukt "Sokalan ^R CP5" sowie "Sokalan ^R HA-Typen")
Polyvinylalkohol:	Teilverseiftes Polyvinylacetat (ca. 80 %), Polymerisationsgrad ca. 900 (Handelsprodukt "Mowiol ^R 4/88")
Na-CMC:	Natriumsalz der Carboxymethylzellulose (Handelsprodukte "Tylose ^R CR1500p" und "Blanose ^R 721C1")
Methylzellulose:	Nichtionogenes Zellulosederivat "Culminal ^R MC60S"
PEG12000:	Polyethylenglykol 12000, Polywachs
Stärke:	Hydrolytisch abgebaute, lösliche bis teillösliche Stärke

Jeweils 10 Gew.-% - bezogen auf eingesetztes Natriumpercarbonat - der ausgewählten Hüllmaterialien werden in Form einer wäßrigen Lösung auf das Percarbonat im Glatt-Coater aufgedüst. Lösungskonzentration, Sprühmenge und -rate sowie Coatingdauer und der Aktivsauerstoffgehalt (Manganometrische Bestimmung) sind nachfolgend tabellarisch aufgelistet.

Bezogen auf Coatingmaterial wurde zur Komplexierung eventuell auftretender Metallionen Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure-hepta-Natriumsalz in einer Menge von 0,5 Gew.-% der jeweiligen Lösung zugegeben.

Die Arbeitsbedingungen und der AO-Gehalt unmittelbar nach Herstellung des umhüllten Gutes sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

Polymer	Lösungs- konzentra. %	Sprühmenge g	Sprührate g/min	Dauer min	AO %
Na-CMC	8	1250	8	156	11.9
Polycarboxylat	40	250	10	25	12.1
PEG12000	40	250	14	18	12.0
Polyvinylalkohol	8	1250	8	156	12.1
Methylzellulose	5,6	1178	7	254	12.2
Gelatine	10	1000	14	72	11.9

Lagerversuche

In einer ersten Versuchsserie wird die Stabilität des umhüllten Percarbonats - bestimmt am AO-Gehalt - bei einer Lagertemperatur von 40°C überprüft. Zu diesem Zweck werden Materialproben im Trockenschrank einige Wochen lang gelagert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Wochen	AO-Gehalt (%) nach			
	1	2	4	8
Polycarboxylat	11.88	11.60	11.65	11.60
Polywachs 12000	11.49	11.31	11.40	11.38
CMC	11.70	11.14	10.7	10.6
Methylzellulose	12.23	11.32	11.1	11.0
Gelatine	11.90	11.80	11.73	11.80
Kontrolle	13.33	n.b.	12.80	12.74

Daraus läßt sich erkennen, daß die Hülle keinen nachteiligen Einfluß auf den Percarbonat-Kern hat. Alle AO-Werte gehen langsam zurück, auch die des Percarbonats selbst (nach 2 Monaten bei 40°C etwa 4 % Verlust). Die Ergebnisse der Lagerung bei Raumtemperatur sind erwartungsgemäß besser. Selbst nach 6 Monaten ist kein nennenswerter Anstieg an AO - sowohl des gecoateten Natriumpercarbonats als auch des Ausgangsmaterials - zu erkennen.

In einer weiteren Versuchsserie wird die Stabilität des Natriumpercarbonats bzw. der erfindungsgemäß gecoateten Percarbonat-Materialien in Abmischung mit den nachfolgend angegebenen Fleckensalzaufmischungen bestimmt. Die jeweiligen Percarbonat-Proben werden dazu in das Fleckensalz eingearbeitet und gemeinsam damit gelagert. Nach den angegebenen Zeitabständen wird der AO-Gehalt der Mischungen kontrolliert und mit dem derjenigen Muster verglichen, die ungecoatetes Natriumpercarbonat eingearbeitet enthalten.

Fleckensalz A:

Natriumpercarbonat	22.5 Gew.-%
TAED (Tetraacetylenharnstoff)	5.0 Gew.-%

Aniontensid Alkylbenzolsulfonat (ABS)	4.0 Gew.-%
Niotensid (Dehydol LST 80:20)	1.5 Gew.-%
Soda	25.0 Gew.-%
Natriumsulfat	16.5 Gew.-%
Wasserglas	10.0 Gew.-%
Wasser	8.0 Gew.-%

Fleckensalz B:

Natriumpercarbonat	22.5 Gew.-%
TAED	5.0 Gew.-%
Aniontensid (ABS)	4.0 Gew.-%
Niotensid (Dehydol ^R LST 80:20)	1.5 Gew.-%
Schichtsilikat	25.0 Gew.-%
Natriumsulfat	16.5 Gew.-%
Wasserglas	10.0 Gew.-%
Wasser	8.0 Gew.-%

Die jeweiligen Proben wurden bei Raumtemperatur (RT) und bei 40°C 16 Wochen lang gelagert. Die nachfolgende Tabelle 3 (gemessene AO-Werte) zeigt die Verbesserung der durch die erfindungsgemäße Umhüllung erzielbaren Stabilität.

Tabelle 3

Wochen	RT		40°C	
	2	16	2	16
Blindwert A	16,4	8,2	12,5	4,1
Blindwert B	19,2	14,9	19,3	11,4
Percarbonat umgehüllt mit:				
Polycarboxylat A	20,1	15,9	18,9	14,1
Polycarboxylat B	20,5	19,5	19,7	15,7
Polyethylenglykol A	19,7	16,4	18,5	13,9
Polyethylenglykol B	20,0	19,1	19,3	15,4
Stärke A	20,7	17,3	19,5	14,6
Stärke B	21,1	20,1	20,3	16,2
Mowiol ^R 4/88 A	20,3	16,0	18,1	13,5
Mowiol ^R 4/88 B	20,0	18,6	18,8	15,1

In einer weiteren Versuchsgruppen werden die gecoateten Natriumpercarbonat-Materialien in Universalwaschmittelrezepturen eingearbeitet. Nach jeweils vorgegebenen Zeitraum wird der verbliebene AO-Gehalt der Proben kontrolliert. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

Waschmittelrezeptur:

TAED	5.0 Gew.-%
Natriumpercarbonat	20.0 Gew.-%
Aniontensid (ABS)	9.0 Gew.-%

Niotensid	4.2 Gew.-%
Zeolith A	23.8 Gew.-%
Cobuilder (Sokalan ^R CP5)	6.2 Gew.-%
Wasserglas	2.0 Gew.-%
Soda	18.2 Gew.-%
Wasser	Rest

Tabelle 4

	AO-Gehalt (%)				
nach Wochen	0	2	4	6	8
<hr/>					
Natriumpercarbonat					
umhüllt mit					
Polyethylenglykol	2.5	2.5	2.5	2.3	2.2
Polyvinylalkohol	2.8	2.7	2.7	2.6	2.5
Polycarboxylat	2.6	2.6	2.5	2.6	2.4
Stärke	2.5	2.5	2.3	2.4	2.1
ungeoatetes NaPercarbonat	2.8	2.5	2.3	2.2	1.9

Beispiel 2

Reinigertabletten wurden nach folgender Rezeptur mit mehrschichtig ge-coatetem Natriumpercarbonat hergestellt und bei zwei unterschiedlichen Temperaturen "offen" und "geschlossen" eingelagert.

Metasilikat K0	43.8 Gew.-%
Orthosilikat K9	18.8 Gew.-%
Sokalan ^R Compound*)	16.5 Gew.-%
Niotensid "Plurafac ^R LF 403"	1.0 Gew.-%
Soda calc.	8.8 Gew.-%
Gecoatetes Natriumpercarbonat	11.1 Gew.-%

In diesem Beispiel 2 und den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 werden dabei mehrschichtig gecoatete Percarbonat-Produkte A bis G eingesetzt, deren Schutzhülle im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre teils dreischichtig, teils zweischichtig aufgebaut worden ist. Im einzelnen gelten dabei die folgenden Angaben:

- *) Durch Sprühtrocknung erhaltenes Gemisch aus ca. 50 Gew.-% des Na-Salzes eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, ca. 40 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet), 5 bis 6 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet) und ca. 4 Gew.-% Wasser.

Percarbonat-Produkte (Gew.-%)	Coatingmaterial		Natriumpercarbonat)
	bez.	auf	
A	2 % Na-Wasserglas (3.0)		1. S
	3 % Polycarboxylat		2. S
	8 % Stärke		3. S
B	2 % Na-Wasserglas (3.0)		1. S
	2 % PEG 12000		2. S
	8 % Stärke		3. S
C	2 % Polycarboxylat		1. S
	8 % Stärke		2. S
	2 % Polycarboxylat		3. S
D	2 % PEG 12000		1. S
	8 % Stärke		2. S
	2 % PEG 12000		3. S
E	2 % Stärke		1. S
	10% Polycarboxylat		2. S
F	2 % Stärke		1. S
	10 % PEG 12000		2. S
G	10 % Stärke		1. S
	2 % Kali-Wasserglas		2. S

1. S = Erste Schicht; 2. S = Zweite Schicht; 3. S = Dritte Schicht

Die zur Beschichtung eingesetzten wäßrigen Polymerlösungen im Sinne der erfindungsgemäßen Definition entsprachen den Angaben aus Beispiel 1, Tabelle 1. Die im Rahmen der nachfolgenden Beispielen mitverwen-

deten Wasserglaslösungen wurden als 34,5 Gew.-%ige wäßrige Lösungen eingesetzt.

Die Lagerungsversuche unter Einsatz der erfindungsgemäßen Natriumpercarbonat-Produkte A bis G sind nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt und jeweils mit einem Blindwert verglichen, bei dem in der angegebenen Rezeptur ungecoatetes Natriumpercarbonat mitverwendet worden war.

Produkt	Lagerung bei 20°C "offen"				
	AO - Gehalt				8 Wochen
	0	2	4	6	
A	1.52	1.52	1.50	1.50	1.50
B	1.48	1.42	1.40	1.40	
C	1.56	0.88	0.16	0.07	
D	1.53	0.24	0.09		
E	1.58	1.58	1.50	1.42	
F	1.56	1.54	1.48	1.44	
G	1.58	0.10	0.06		
Blindwert	1.55	0.76	0.02		

Produkt	Lagerung bei 20°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen

A	1.52	1.06	0.56	0.38	0.11
B	1.48	1.48	1.42	1.40	
C	1.56	0.72	0.22	0.07	
D	1.53	1.48	1.30		
E	1.58	1.50	1.46	1.36	
F	1.56	1.44	1.42	1.42	
G	1.58	0.09	0.04		
Blindwert	1.59	0.56	0.01		

Produkt	Lagerung bei 40°C "offen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen

A	1.52	1.40	1.32	1.18	1.04
B	1.48	1.26	1.08	0.91	
C	1.56	0.92	0.09	0.03	
D	1.53	0.14	0.03		
E	1.58	1.40	1.34	1.30	
F	1.56	1.43	1.28	1.24	
G	1.58	0.13	0.03		
Blindwert	1.60	0.01			

Produkt	Lagerung bei 40°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				8 Wochen
	0	2	4	6	
A	1.52	1.36	1.24	1.02	0.65
B	1.48	0.90	0.62	0.46	
C	1.56	0.42	0.18	0.07	
D	1.53	0.06	0.04		
E	1.58	1.32	1.04	0.94	
F	1.56	1.40	1.36	1.28	
G	1.58	0.08	0.03		
Blindwert	1.60	0.02			

Beispiel 3

Bleiche-Booster folgender Rezeptur wurden mit den Produkten A bis G gemäß Beispiel 2 hergestellt.

Gecoatetes Natriumpercarbonat 79,4 Gew.-%

TAED-Granulat (grün 0,4 mm) 20,6 Gew.-%

Die bei den Lagerversuchen ermittelten Werte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

Produkt	Lagerung bei 20°C "offen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	10.72	10.68	10.32	9.98	9.90
B	10.68	10.68	10.24	9.16	
C	10.78	10.74	10.28	9.76	
D	10.74	10.12	09.50		
E	10.82	09.92	09.16	8.88	
F	10.76	10.08	09.44	8.82	
G	10.84	09.96	09.17		
Blindwert	11.00	09.50	08.72	07.73	

Produkt	Lagerung bei 20°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	10.72	10.72	10.18	09.86	09.61
B	10.68	10.08	09.74	09.12	
C	10.78	10.44	09.96	09.73	
D	10.74	10.46	10.09		
E	10.82	09.72	09.36	09.02	
F	10.76	09.56	08.98	08.66	
G	10.84	09.88	09.34		
Blindwert	11.00	09.78	08.48	07.97	

Produkt	Lagerung bei 40°C "offen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	10.72	10.72	10.60	10.34	10.11
B	10.68	09.94	09.02	08.88	
C	10.78	10.22	09.60	09.10	
D	10.74	09.94	09.76		
E	10.82	10.18	09.30	08.92	
F	10.76	09.44	08.96	08.69	
G	10.84	10.28	09.84		
Blindwert	11.00	09.50	08.34	07.28	

Produkt	Lagerung bei 40°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	10.72	10.10	09.94	09.58	
B	10.68	10.08	09.46	08.93	
C	10.78	10.46	09.88	09.60	
D	10.74	09.22	08.32		
E	10.82	09.92	09.74		
F	10.76	09.48	08.92	08.20	
G	10.84	10.30	09.80		
Blindwert	11.00	08.35	07.52	06.95	

Beispiel 4

Ein Textilwaschmittelgemisch folgender Rezeptur wurde mit gecoatetem Natriumpercarbonat - und zum Vergleich mit ungecoatetem Natriumpercarbonat - hergestellt.

Praxisübliches Waschmittelgemisch

(Dixan^R 2000-Turmpulver)

75 Gew.-%

Natriumpercarbonat

20,0 Gew.-%

TAED-grün

5,0 Gew.-%

Produkt	Lagerung bei 20°C "offen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	02.68	02.70	02.70	02.65	02.65
B	02.55	02.62	02.40	02.26	
C	02.65	02.60	02.38	02.20	
D	02.60	02.60	02.40		
E	02.70	02.68	02.00	01.88	
F	02.58	02.58	02.32	02.20	
G	02.74	02.70	02.70		
Blindwert	02.70	02.70	02.13	02.11	01.96

Produkt	Lagerung bei 20°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	02.68	02.64	02.52	02.40	02.40
B	02.55	02.52	02.36	02.20	
C	02.65	02.60	02.42	02.24	
D	02.70	02.70	02.08	01.90	
E	02.58	02.54	02.38	02.27	
F	02.74	02.70	02.70		
G	02.74	02.70	02.70		
Blindwert	02.70	02.68	02.23	02.01	

Produkt	Lagerung bei 40°C "offen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	02.68	02.60	02.42	02.38	02.38
B	02.55	02.42	02.10	02.06	
C	02.65	02.43	02.18	01.98	
D	02.60	02.26	02.16		
E	02.70	02.53	02.04	01.68	
F	02.58	02.42	02.18	02.02	
G	02.74	02.62	02.48		
Blindwert	02.72	02.50	01.97	01.73	

Produkt	Lagerung bei 40°C "geschlossen"				
	AO - Gehalt				
	0	2	4	6	8 Wochen
A	02.68	02.48	02.31	02.06	02.06
B	02.55	02.14	02.02	01.94	
C	02.65	02.45	02.20	02.06	
D	02.60	02.32	02.24		
E	02.70	02.56	02.08	01.72	
F	02.58	02.48	02.26	02.10	
G	02.74	02.70	02.63		
Blindwert	02.70	02.20	01.90	01.67	

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mit einer wenigstens anteilig organische Polymerverbindungen enthaltenden Schutzhülle verkapseltes feinpartikuläres Natriumpercarbonat mit erhöhter Lagerbeständigkeit gegenüber Peroxidverlust auch in Gegenwart üblicher Mischungskomponenten fester Wasch- und/oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumpercarbonat-Partikel mit einer 1-schaligen oder bevorzugt mehrschichtigen geschlossenen Schutzhülle umfaßt sind, die wenigstens anteilig aufgetrocknete wasserlösliche Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) enthalten, die wenigstens 10°C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag der wäßrigen Polymerlösung liegt, wobei die insgesamt vorliegende trockene Schutzhüllenmasse wenigstens etwa 7 bis 8 Gew.-% - bezogen auf Natriumpercarbonat-Kernmasse - ausmacht und unter wenigstens weitgehendem Ausschluß einer Bildung von Natriumpercarbonat-Agglomeraten aufgebracht und getrocknet worden ist.
2. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mehrschichtige, bevorzugt 2- oder 3-lagige aufgetrocknete Schutzhülle aufweist, wobei die einzelnen Schichten der Hülle aus gleichem und/oder unterschiedlichem Material bestehen, aber wenigstens eine und dabei bevorzugt wenigstens die äußere Lage der Schutzhülle die wasserlöslichen Polymerverbindungen mit der angegebenen T_g aufweist.
3. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliche Polymerverbindungen naturstoffbasierte Komponenten wie Stärke bzw. partiell abgebaute Stärke, Zellulose-Derivate wie Methylzellulose und/oder Carboxymethylzellulose, Gelatine und/oder wasserlösliche synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol, Polycarboxylate und/oder Polyalkylenglykolverbindungen enthalten, wobei lösliche Polymerver-

bindungen bevorzugt sein können, die in wäßriger Lösung neutral bis schwach basische pH-Werte - insbesondere Werte im Bereich von pH 7 bis 9 - ausbilden.

4. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem mehrlagigen Schalenaufbau wenigstens eine Schicht der Schutzhülle auch unter Einsatz an sich bekannter anorganischer Hüllmaterialien für Natriumpercarbonat - beispielsweise Wasserglas - ausgebildet sein kann.
5. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Schichten der mehrlagigen Schutzhülle mit unterschiedlichen Mengen der jeweiligen Hüllmassen ausgebildet sind, wobei bevorzugt die innerste Lage der Schale im Vergleich zu den darüber angeordneten Schichten materialärmer ist.
6. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die trockene Hüllmasse etwa 10 bis 15 Gew.-% - bezogen auf Natriumpercarbonat-Kernmasse - ausmacht.
7. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als praktisch nicht agglomeriertes rieselfähiges Gut mit Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,1 bis 2 mm Durchmesser vorliegt.
8. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es im Natriumpercarbonat-Kern und/oder im Hüllmaterial zusätzlich bekannte Stabilisatoren für Natriumpercarbonat enthält, die insbesondere Komplexbildner zur Metallbindung sein können.
9. Verkapseltes Natriumpercarbonat nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymerverbindungen mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von etwa 1.000 bis 250.000 als Hüllmaterial vorliegen, die beim praktischen Einsatz z.B. in

nachfolgenden Wasch- und/oder Reinigungsvorgängen Inertstoffe sind.

10. Verfahren zur Stabilisierung und Erhöhung der Lagerbeständigkeit von Natriumpercarbonat auch in seinen Abmischungen mit üblichen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen durch Einschluß des Natriumpercarbonatkornes in eine aufgetrocknete Hülle, die wenigstens anteilsweise durch wasserlösliche organische Polymerverbindungen gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Schutzhülle organische Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden, deren Glasübergangstemperatur (T_g) wenigstens 10°C oberhalb der Arbeitstemperatur beim Auftrag und Trocknen der wäßrigen Polymerlösung auf das kornförmige Natriumpercarbonat-Gut liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mit Polymerverbindungen eines mittleren Molekulargewichts von wenigstens etwa 1.000 und vorzugsweise höchstens etwa 250.000 gearbeitet wird, die in Form wäßriger Lösungen auf das z.B. in einer Wirbelschicht bewegte kornförmige Gut aufgebracht und dort getrocknet werden.
12. Verfahren nach Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine mehrlagige Schutzschicht auf dem kornförmigen Natriumpercarbonat-Gut ausgebildet wird, wobei eine wenigstens weitgehende Trocknung eines bereits aufgetragenen Anteiles der Schutzhülle vor dem nachfolgenden Auftrag einer weiteren Lage von Hüllmaterial vorgenommen wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß für den Aufbau der einzelnen Lagen der Schutzschicht jeweils gleiche oder bevorzugt in aufeinander folgenden Lagen unterschiedliche Hüllmaterialien mit der Maßgabe eingesetzt werden, daß wenigstens eine Lage der Schutzschicht mit den erfindungsgemäß definierten organischen Polymerverbindungen aufgebaut ist.

14. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Lage der mehrschichtigen Schutzhülle vergleichsweise materialarm ausgebildet und zu einer wenigstens weitgehend homogen geschlossenen Schicht aufgetrocknet wird, bevor weitere Lagen der Schutzschicht aufgebaut werden.
15. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die bevorzugt mehrlagige Schutzschicht in ihrer Gesamtheit einen Materialanteil (Trockenmasse) im Bereich von etwa 7 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 8 bis 15 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des Natriumpercarbonat-Kernmaterials - ausmacht, wobei die innerste Lage einer mehrlagigen Hüllschicht bevorzugt einen Materialanteil von etwa 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von etwa 1,5 bis 3 Gew.-%, beansprucht - Gew.-% wie vorher bestimmt.
16. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymerverbindungen Naturstoffe bzw. Naturstoff-Derivate wie Stärke bzw. partiell abgebaute Stärke, Zellulose-Derivate wie Methylzellulose und/oder Carboxymethylzellulose, Gelatine und/oder wasserlösliche synthetische Polymere wie Polyvinylalkohol, Polycarboxylate und/oder Polyalkylenglykolverbindungen eingesetzt werden, wobei lösliche Polymerverbindungen bevorzugt sein können, die in wäßriger Lösung neutral bis schwach basische pH-Werte, insbesondere des Bereichs von etwa pH 7 bis 9, ausbilden.
17. Verfahren nach Ansprüchen 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag der wäßrigen Lösungen des die Schutzhülle bildenden Materials bei Temperaturen des zu umhüllenden Feststoffmaterials nicht oberhalb 50°C und vorzugsweise im Bereich von etwa 35 bis 45°C erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/00576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: C 01 B 15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: C 01 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4 759 956 (G.I. AMER ET AL.) 26 July 1988 see column 5, line 11 - line 13; claims 1-7,16 see column 6, line 35 - line 40 & EP, A, 0 292 314 23 November 1988 cited in the application	1,3,10,16
A	FR, A, 2 194 642 (INTEROX CHEMICALS) 1 March 1974 see page 3, line 20 - line 24; claim 1 see page 4, line 23 - line 36 see page 6, line 34 - page 7, line 2 & DE, A, 2 337 338 7 February 1974 cited in the application	1,3,5,7-12, 15-17
A	FR, A, 2 169 273 (I.C.I.) 7 September 1973	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 1992 (22.05.92)

Date of mailing of the international search report

1 June 1992 (01.06.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer


Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9200576
SA 57414

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4759956	26-07-88	AU-B- 598371	21-06-90
		AU-A- 1639488	24-11-88
		EP-A, B 0292314	23-11-88
		JP-A- 63305931	13-12-88
EP-A-0292314	23-11-88	US-A- 4759956	26-07-88
		AU-B- 598371	21-06-90
		AU-A- 1639488	24-11-88
		JP-A- 63305931	13-12-88
FR-A-2194642	01-03-74	GB-A- 1398876	25-06-75
		AU-A- 5807873	16-01-75
		BE-A- 802814	28-01-74
		DE-A- 2337338	07-02-74
		JP-A- 49085104	15-08-74
		NL-A- 7310039	29-01-74
DE-A-2337338	07-02-74	GB-A- 1398876	25-06-75
		AU-A- 5807873	16-01-75
		BE-A- 802814	28-01-74
		FR-A, B 2194642	01-03-74
		JP-A- 49085104	15-08-74
		NL-A- 7310039	29-01-74
FR-A-2169273	07-09-73	GB-A- 1359587	10-07-74
		AU-B- 464374	21-08-75
		AU-A- 5144373	25-07-74
		BE-A- 794539	25-07-73
		DE-A, B, C 2303627	02-08-73
		JP-C- 939475	30-01-79
		JP-A- 48083096	06-11-73
		JP-B- 53015475	25-05-78
		NL-A- 7300995	30-07-73
		US-A- 3883640	13-05-75

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssystemen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C01B15/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,4 759 956 (G. I. AMER ET AL.) 26. Juli 1988 siehe Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 13; Ansprüche 1-7,16 siehe Spalte 6, Zeile 35 - Zeile 40 & EP,A,0 292 314 23. November 1988 in der Anmeldung erwähnt ---	1,3,10, 16
A	FR,A,2 194 642 (INTEROX CHEMICALS) 1. März 1974 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 24; Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 36 siehe Seite 6, Zeile 34 - Seite 7, Zeile 2 & DE,A,2 337 338 7. Februar 1974 in der Anmeldung erwähnt ---	1,3,5, 7-12, 15-17
A	FR,A,2 169 273 (I. C. I.) 7. September 1973	
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst aus oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert; sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
22.MAI 1992	01 JUN 1992	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	VAN BELLINGEN I. 	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200576
SA 57414

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/05/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4759956	26-07-88	AU-B- 598371	21-06-90
		AU-A- 1639488	24-11-88
		EP-A, B 0292314	23-11-88
		JP-A- 63305931	13-12-88
EP-A-0292314	23-11-88	US-A- 4759956	26-07-88
		AU-B- 598371	21-06-90
		AU-A- 1639488	24-11-88
		JP-A- 63305931	13-12-88
FR-A-2194642	01-03-74	GB-A- 1398876	25-06-75
		AU-A- 5807873	16-01-75
		BE-A- 802814	28-01-74
		DE-A- 2337338	07-02-74
		JP-A- 49085104	15-08-74
		NL-A- 7310039	29-01-74
DE-A-2337338	07-02-74	GB-A- 1398876	25-06-75
		AU-A- 5807873	16-01-75
		BE-A- 802814	28-01-74
		FR-A, B 2194642	01-03-74
		JP-A- 49085104	15-08-74
		NL-A- 7310039	29-01-74
FR-A-2169273	07-09-73	GB-A- 1359587	10-07-74
		AU-B- 464374	21-08-75
		AU-A- 5144373	25-07-74
		BE-A- 794539	25-07-73
		DE-A, B, C 2303627	02-08-73
		JP-C- 939475	30-01-79
		JP-A- 48083096	06-11-73
		JP-B- 53015475	25-05-78
		NL-A- 7300995	30-07-73
		US-A- 3883640	13-05-75

EPO FORM P0473